

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-155972

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 59/02		9446-4F	B 2 9 C 59/02	B
33/38		9543-4F	33/38	
41/02		7310-4F	41/02	
C 2 3 C 30/00			C 2 3 C 30/00	D
C 2 5 D 11/18	3 1 4		C 2 5 D 11/18	3 1 4 A
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-346176

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000006828

ワイケイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 梶木 実

富山県下新川郡入善町入膳4210の30

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 撥水性フィルムとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 撥水剤を使用することなく、優れた撥水性を有するフィルムの製造。

【解決手段】 フィルムの表面に先細状の多数の微細な突出部又は多数の微細な繊維状の表層を設けるこのフィルムは、表層に微細な孔を有する型などから、転写して製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムの表面に先細状の多数の微細な突出部を有するか、又は多数の微細な繊維状の表層を有することを特徴とする撥水性フィルム。

【請求項2】 フィルムがポリオレフィン、含ハロゲンポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドである請求項1記載の撥水性フィルム。

【請求項3】 先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有する型からその表面形状をフィルムに転写することを特徴とする撥水性フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記突出部又は微細な孔を有する型が、アルミニウム材に陽極酸化処理、溶解処理を施し、その表面に先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有するアルマイト皮膜を形成したものである請求項3記載の撥水性フィルムの製造方法。

【請求項5】 前記突出部又は微細な孔を有する型が、アルミニウム材に陽極酸化処理、溶解処理を施し、その表面に先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有するアルマイト皮膜を形成し、次いでこれから成形された転写型である請求項3記載の撥水性フィルムの製造方法。

【請求項6】 前記型が、先細状の多数の微細な突出部を有するアルマイト皮膜表面に導電性を付与し、これにメッキを行い、メッキ部をアルマイト皮膜より剥離することにより形成された反転型である請求項5記載の撥水性フィルムの製造方法。

【請求項7】 メッキ部の剥離をアルマイト皮膜を溶解させて行う請求項6記載の撥水性フィルムの製造方法。

【請求項8】 アルマイト皮膜表面に導電性を付与するにあたって、アルマイト皮膜とアルミニウム材との間に絶縁層を形成する請求項6記載の撥水性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水性、撥油性を有するフィルムに関し、これを他の部材に応用することにより撥水表面を付与することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、撥水性材料として特開平3-100182号公報に記載のアルミニウム材が知られている。これは、表面がアルマイト皮膜であり、これに含フッ素シラン化合物等の撥水剤を被覆したものであり、水滴に対する表面接触角は120°以上であるとされている。

【0003】しかしながら、これはアルミニウム材の表面に処理される方法ゆえにその素材の面から利用分野に自ずと制限がある上、部品によっては撥水性付与のために必要な処理を施すことが困難な場合もある。また、撥水性を得るためには撥水剤の被覆が必須であるが、この方法で実現できる撥水性も未だ不十分で、使用した撥水

剤の種類によっては、撥水性表面に付着した水分が水滴となって転がり落ちるところまでに至らないといった問題もある。又、フィルム状の撥水性材料としてポリテトラフルオロエチレンフィルムが知られている。しかし、このフィルムは高価であるとともに水滴に対する表面接触角は93°であり、これも水滴が表面を転がり落ちるまでには至らない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、種々の分野に広く容易に応用でき、撥水剤の被覆によらずにより優れた撥水性、撥油性を示し、かつ安価な一般的なフィルム材料の使用も可能な撥水性フィルム及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、水滴と接するフィルムの表層に、先端が細い多数の突出部を形成することにより、顕著な撥水性が得られることを知見し、また、このような表層は対応する突出部を成型し得る型材たとえばアルミニウム材の陽極酸化皮膜の溶解処理により形成した表面微細パターンをフィルムに転写することにより形成することができることを知見し、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、(1)フィルムの表面に先細状の多数の微細な突出部を有するか、又は多数の微細な繊維状の表層を有することを特徴とする撥水性フィルム、(2)フィルムがポリオレフィン、含ハロゲンポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドである前記(1)記載の撥水性フィルム、(3)先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有する型からその表面形状をフィルムに転写することを特徴とする撥水性フィルムの製造方法、(4)前記突出部又は微細な孔を有する型が、アルミニウム材に陽極酸化処理、溶解処理を施し、その表面に先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有するアルマイト皮膜を形成したものである前記(3)記載の撥水性フィルムの製造方法、(5)前記突出部又は微細な孔を有する型が、アルミニウム材に陽極酸化処理、溶解処理を施し、その表面に先細状の多数の微細な突出部又は微細な孔を有するアルマイト皮膜を形成し、次いでこれから成形された転写型である前記(3)記載の撥水性フィルムの製造方法、(6)前記型が、先細状の多数の微細な突出部を有するアルマイト皮膜表面に導電性を付与し、これにメッキを行い、メッキ部をアルマイト皮膜より剥離することにより形成された反転型である前記(5)記載の撥水性フィルムの製造方法、(7)メッキ部の剥離をアルマイト皮膜を溶解させて行う前記(6)記載の撥水性フィルムの製造方法、(8)アルマイト皮膜表面に導電性を付与するにあたって、アルマイト皮膜とアルミニウム材との間に絶縁層を形成する前記(6)記載の撥水性フィルムの製造方法、に関する。

【0007】本発明の撥水性フィルムは、表面に先細状

形状の多数の微細な突出部を有するか又は微細な繊維状の表層を備えていることが重要である。

【0008】また、撥水表面の強度の面からは断面が表面に向って減少する形状、すなわち、根元が太く先端が細い突出部であることが好ましい。本発明における突出部の具体的な形状としては、尖頭状、針状、尖った尾根状、これらの組み合わせられた形状などがあるが、強度、撥水性、型抜きなどを総合的に考慮すると、その形状は針状であることが最も好ましい。

【0009】また、針状の形態がさらに細くなった繊維状、あるいは繊維状突出部が複雑に絡み合った羽毛状表面でもかまわない。

【0010】本発明の上記撥水性フィルムは、先細状の微細な突出部又は微細な孔を表面に有する型材から、その表面形状をフィルムに転写することにより製造することができる。前記微細な孔は、内方側が先細状であることが好ましい。

【0011】前記型材は、アルミニウム材を陽極酸化処理してその表面に多孔質のアルマイト皮膜を生成させ、さらにその微細孔の溶解処理により表層に多数の拡大された微細な孔を形成したもの（第1の型）、その微細な孔をさらに溶解処理して一層拡大化することにより形成した尖った尾根状のもの（第2の型）がある。上記アルミニウム材としては、アルミニウムまたはその合金材が使用できる。

【0012】また、撥水性フィルムを製造するための型材としては、前記アルミニウム材の陽極酸化処理および溶解処理により針状突出部を有するアルマイト皮膜表面を形成し、さらにこの表面をメッキして電鍍により形成した反転型（ネガ）（第3の型）を使用することも好ましい。この第3の型は、内方側へ先細状となる孔を表面に有するもので、このような型材からは前記アルマイト皮膜面と同じ針状突起部表面を有するフィルムを得ることができる。

【0013】撥水性フィルムは、上記の型材にフィルムを加熱下に押圧することにより型材の微細形状を転写することにより形成することができる。また、型材に熱可塑性樹脂を押出すことにより形成することもできる。さらに型材にフィルム材料の溶液を流し込んで成形することもできる。こうしたフィルムの成形の際、型材の内部構造やそれが転写されるフィルム材料の粘性などにより型材においては針状構造であるのに対し、それが転写されるフィルムにおいては前記の多数の繊維が絡み合ったような羽毛状表面が形成されることがある。

【0014】上記の微細突出部を転写するフィルム材料としては、とくに制限されるものではないが、プラスチックフィルムが好ましい。このようなプラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ四フッ化エチレンなどのハロゲン化ポリオレフィン、ポ

リエステル、ポアミドなどを挙げるができる。

【0015】本発明の撥水性フィルムは、従来より撥水性材料としてよく知られているポリ四フッ化エチレンよりも撥水性においてより優れている。また、ポリ四フッ化エチレンを使用した本発明のフィルムは、本発明の表面形状を有さないポリ四フッ化エチレン自体に比べて顕著に優れた撥水性を示す。

【0016】このように、本発明の撥水性フィルムは、その表層の特殊な微細構造によりそれ自体が優れた撥水性を有するので、別途撥水剤を被覆することは不要である。しかし、本発明のフィルムにさらに撥水剤を被覆することもできる。次に、本発明の撥水性フィルムの製造方法についてさらに説明する。

【0017】すでに述べたように、本発明の撥水性フィルムは、微細な先細状の多数の突出部を有するパターンをフィルムに転写することにより製造することができる。その転写用型材の第1の製造方法としてアルミニウム材の陽極酸化処理、溶解処理を利用する方法を挙げることができる。

【0018】図1A～Cは、前記第1の型の形成法を模式的に示す説明図である。図1Aは処理前のA1材、Bはアルミニウムを陽極酸化処理してその表面に多孔質のアルマイト皮膜を形成した状態、Cはアルマイト皮膜を溶解処理して表面の孔を先細状に拡大した状態をそれぞれ示している。また、図1Dは、さらに溶解処理が進行して微細な突出部がやせ尾根状（尖った尾根状）に形成された状態（前記第2の型）を示している。

【0019】前記陽極酸化処理の条件はとくに制限はなく、たとえば硫酸、シュウ酸、またはリン酸を含む溶液中で通常の処理条件を採用することができる。次いで、多孔質アルマイト皮膜は溶解処理が施される。溶解処理は、例えばリン酸、硫酸、水酸化ナトリウムを含む溶液で行われるが、溶解処理を陽極酸化処理と同時にすることもできる。

【0020】以上のようにして作製された第1および第2の型を転写用の型として、これに樹脂フィルムを加熱下に押圧し、軟化、熔融させ、固まったものを型より剥すことにより、本発明の撥水性フィルムが製造できる。フィルムの加熱は型を加熱することによる方法が好ましい。撥水性フィルムは型の凹凸表面をきれいに写し取ることでもできるが、図2に模式的に示すように、突出部の細かな構造あるいは樹脂材の粘性などにより、剥離後、多数の繊維状のものが絡み合った羽毛状表面となることがある。

【0021】本発明の撥水性フィルムを製造するための型材の第2の形成方法は、図3に模式的に示される。図4はこれらのうち陽極酸化処理と溶解処理による孔（ポア）の拡大処理を模式的に説明するものであり、図4Aは処理前のA1材、Bはアルミニウムを陽極酸化処理してその表面に多孔質のアルマイト皮膜を形成した状

態、Cはアルマイト皮膜を溶解処理し、表面のポアが拡大し、また亀裂が発生し、表面に先細状の突出部が形成された状態、Dはさらに溶解処理が進行し、突出部が針状、または針状山脈状に形成された状態をそれぞれ示している。陽極酸化処理、溶解処理の態様は基本的には前記と同様である。特に、緻密な独立した針状の突出部を形成する場合、陽極酸化処理は硫酸溶液中で、溶解処理はリン酸溶液中で順次行うことが好ましい。このように処理された場合、根元が $1\sim 10\mu\text{m}$ 、高さが $1\sim 30\mu\text{m}$ 、その密度が 100 平方ミクロンあたり $1\sim 100$ 本の独立した針状の突出部が得られる。アルミニウム材に陽極酸化処理及び溶解処理を施し、針状またはその山脈状の突出部のみを陽極酸化皮膜表面に形成した後、アルミニウム母材と陽極酸化皮膜との間に好ましくは絶縁部（バリア層）を形成する。これは通常のバリア層形成手法により行われる。絶縁部の形成は次工程で行われる陽極酸化皮膜のみに導電性を付与し、転写用の型をメッキ技術により成形（電鍍）する場合、メッキの付着を良好にし、アルミ母材に電気が流れることを防ぐためには重要である。

【0022】絶縁部（バリア層）形成後、陽極酸化皮膜表面に、気相蒸着法または無電解メッキ法により導電性を付与する。さらに、導電性付与した皮膜上に転写用の型となる材料を電解メッキ法などにより形成する。さらに、アルミニウム材表面に形成した転写型を、アルミニウム母材と陽極酸化皮膜との間で剥離させ、次に、陽極酸化皮膜を前記説明した溶解処理と同様の溶液中に浸漬し、皮膜のみを溶失させ、アルミニウム材表面に形成された突出部に対応した多数のアルミニウム材表面に向かって先細状の孔を有する転写用の型材を形成する。したがって、型の材質は、溶解処理により溶解しないものである必要がある。得られた転写用の型は、第1の製造方法と同様に加熱した型にフィルムを押圧し、固まったものを型より剥がすことにより本発明の撥水性フィルムが製造できる。

【0023】第1の製造方法に比べ、撥水性フィルムは

表1

フィルムの種類	PE	PET	PVC	テフロン
転写なし（比較例）	86°	87°	89°	93°
転写フィルム（本発明例）	145°	149°	100°	128°

注 PE：ポリエチレン

PET：ポリエチレンテレフタレート

PVC：ポリ塩化ビニール

テフロン：ポリテトラフルオロエチレン

【0030】表1によれば、本発明例は、比較例に対し、優れた撥水性を示すことがわかる。特に、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートは接触角が 140° 以上となり、水滴は表面より転がり落ちるような状態となった。

【0031】実施例2

型の凹凸表面をきれいに写し取ることができ、独立した多数の針状の突出部が得られやすい。しかしながら、第1の製造方法と同様に多数の繊維状のものが絡み合った羽毛状表面となることもある。また、型としては、第1の製造方法の陽極酸化皮膜による型よりも寿命の長いものが提供できる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0025】実施例1

20°C の 10% 硫酸水溶液中で、アルミニウム板を $1\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で1時間陽極酸化処理を行った。次に 50°C の 5% リン酸水溶液中に前記アルミニウム板を浸漬し、12分間溶解処理を施し、針状の多数の微細な突出部を有する表層を形成した。得られたアルミニウム材に、 20°C の 0.3% リン酸水溶液中で $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で5分間絶縁部形成処理を行い、絶縁部（バリア層）を形成した。

【0026】次に、スパッタ法により、金を陽極酸化皮膜表面上にコーティングし、陽極酸化皮膜に導電性を付与し、 50°C ワット浴中で $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で2時間ニッケルメッキを行い転写用の型の成形を行った。

【0027】アルミニウム材の表面に転写用の型が成形されたものを、アルミニウム母材と絶縁部との間で剥離し、 50°C の 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で10分間溶液処理を施し、陽極酸化皮膜を溶失させ、転写用の型のみとした。得られた転写用の型に、表1に示される樹脂フィルムを加熱下に押圧し、固まったものを離型し、撥水性フィルムを製造した。

【0028】次に得られたフィルムについて、水との接触角を調べた。比較のために転写していないフィルムのデータも測定した。また、ニッケル型、PE、PETおよびPVCの転写面のSEM像を図5～8に示す。この結果を表1に示す。

【0029】

20°C 3% リン酸水溶液中でアルミニウム板に $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で20分間陽極酸化処理を行い、次に 50°C 5% リン酸水溶液中に浸漬し、12分間溶解処理を行い、多数のアルミニウム板に向って先細状の孔を有する陽極酸化皮膜をアルミニウム母材上に形成したアルミニウム材を得た。

【0032】得られたアルミニウム材を転写用の型として、表2に示される樹脂フィルムを加熱下に押圧し、固まったものを離型し、撥水性フィルムを製造した。実施例1と同様に得られたフィルムについて、水との接触角を調べた。この結果を表2に示す。また、上記アルミニウム型、これから転写したPE、PETの表面のSEM像を図9～12に示す。

【0033】表2

フィルムの種類	PE	PET
転写フィルム(本発明例)	138°	136°

【0034】表2によれば、本発明例は表1に示した比較例に対し、優れた撥水性を示すことが分かる。また、撥水性は、実施例1より劣るものの、高い撥水性を示すフィルムが容易に製造できることが分かる。

【0035】

【発明の効果】本発明の撥水性フィルムは、撥水剤の利用によらずに優れた撥水性を示すことができ、しかもそのフィルムには一般的な比較的安価な樹脂フィルムも利用可能である。そして、このフィルムを接着することなどにより利用して他の部材に撥水性を付与することができ、広い分野に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撥水性フィルムの製造方法に使用する第1および第2の型の形成過程を模式的に説明するもので、Aは処理前のAl材、Bはアルミニウムを陽極酸化処理してその表面に多孔質のアルマイト皮膜を形成した状態、Cはアルマイト皮膜を溶解処理し、表面の孔を先細状に拡大した状態(第1の型)、Dは第2の型の説明図でさらに溶解処理が進行し、突出部がやせ尾根状に形成された状態をそれぞれ示す。

【図2】本発明の撥水性フィルムの製造において、微細な先細状の孔を有する型にフィルムを押圧して転写する際、微細な繊維状表面が形成される模様を模式的に説明する図。

【図3】本発明の撥水性フィルムの製造に使用する第3の転写型の製造過程の一例を模式的に説明する図。

【図4】本発明の撥水フィルムの製造方法に使用する第3の型の形成過程のうち陽極酸化処理、溶解処理による孔の拡大処理を模式的に説明するもので、Aは処理前のAl材、Bはアルミニウムを陽極酸化処理してその表面に多孔質のアルマイト皮膜を形成した状態、Cはアルマイト皮膜を溶解処理し、表面の孔を拡大し、表面に先細状の突出部が形成された状態、Dはさらに溶解処理が進行し、突出部が針状、その山脈状に形成された状態をそれぞれ示す。

【図5】実施例1に使用されたニッケル転写型の表面のSEM像。

【図6】実施例1で得られた撥水性ポリエチレンフィルムの表面SEM像。

【図7】同撥水性ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面SEM像。

【図8】同撥水性PVCフィルムの表面SEM像。

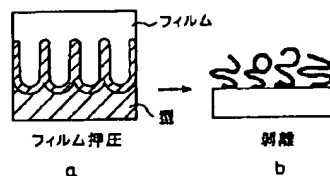
【図9】実施例2で使用されたアルミニウム転写型の表面のSEM像。

【図10】同断面のSEM像。

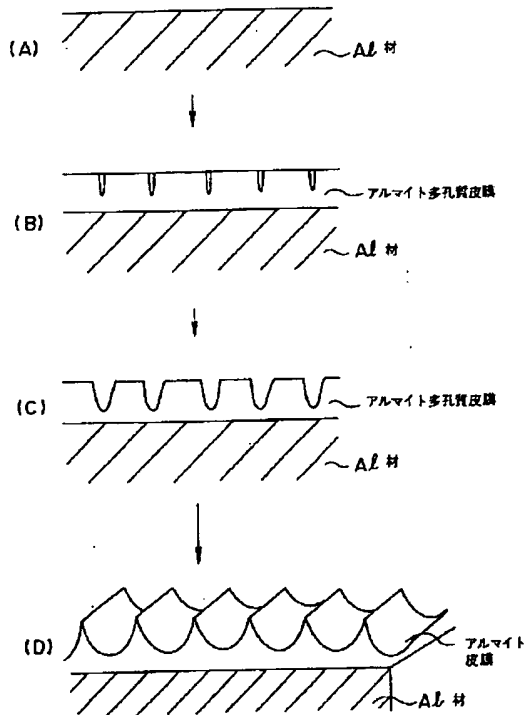
【図11】実施例2で得られた撥水性ポリエチレンフィルムの表面SEM像。

【図12】同撥水性ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面SEM像。

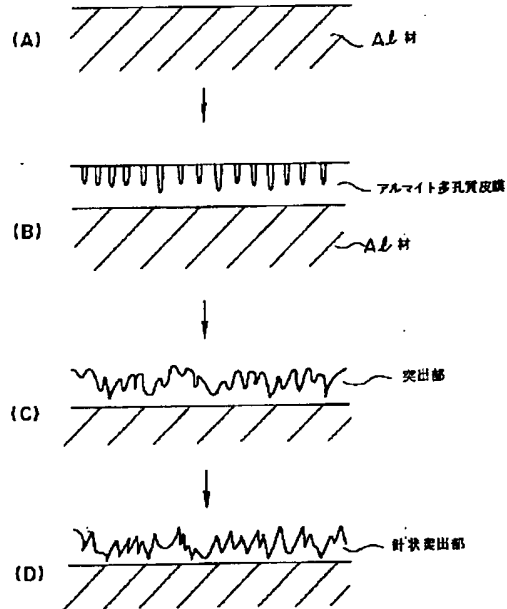
【図2】



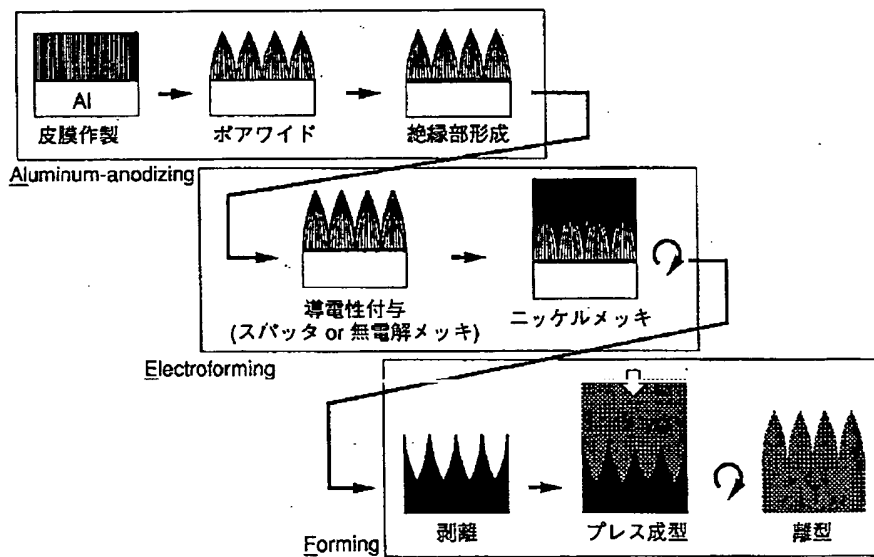
【図1】



【図4】

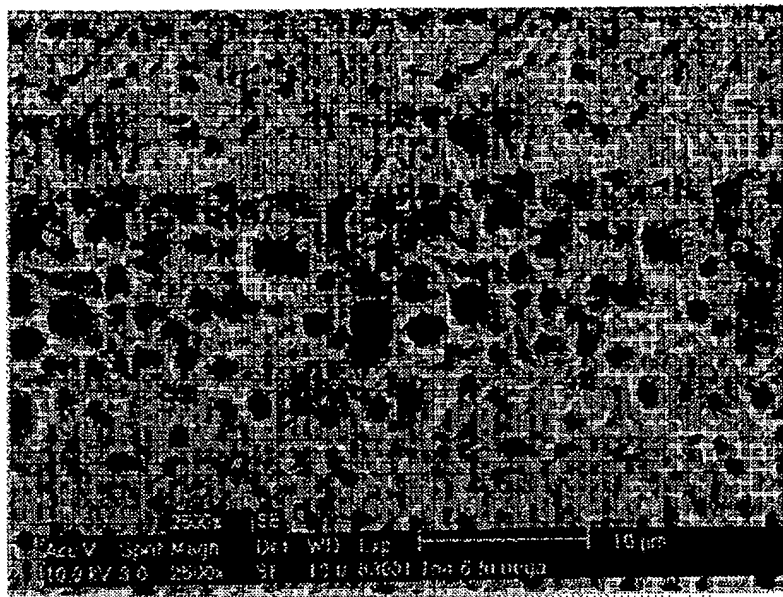


【図3】



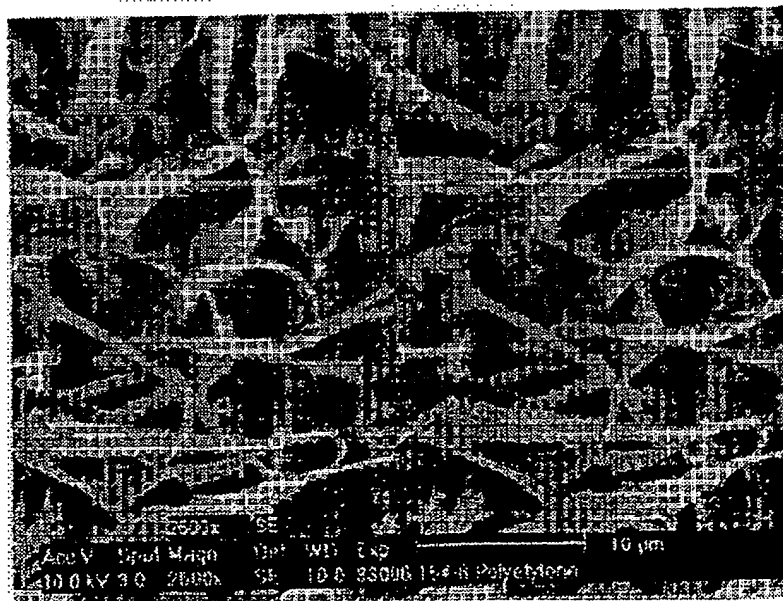
【図5】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



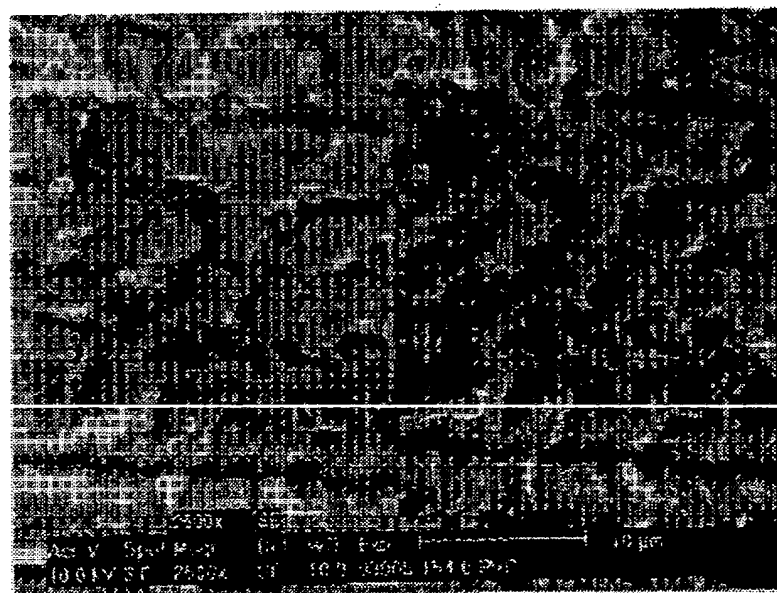
【図7】

図面代用写真



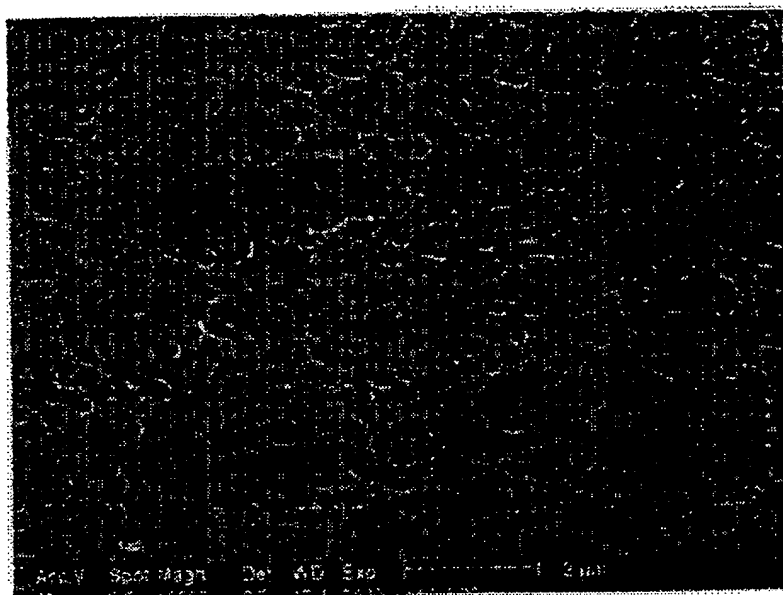
【図8】

図面代用写真



【図9】

図面代用写真



【図10】

図面代用写真

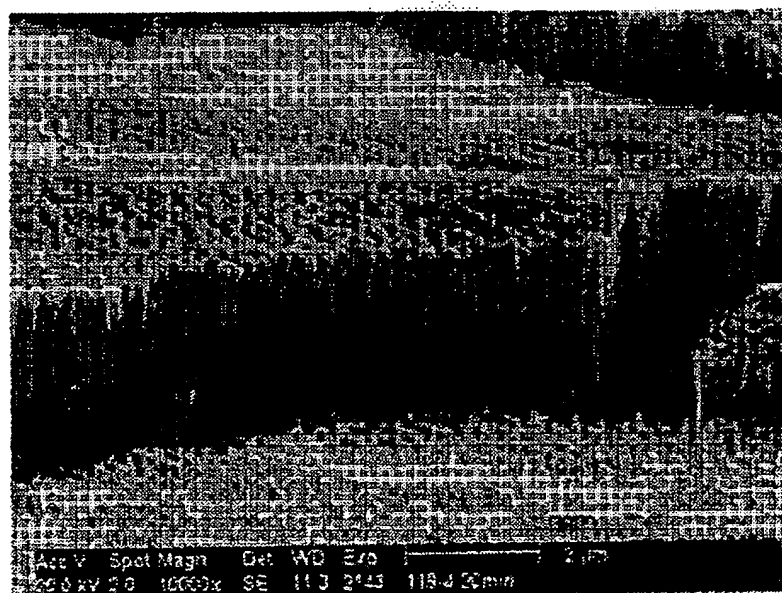
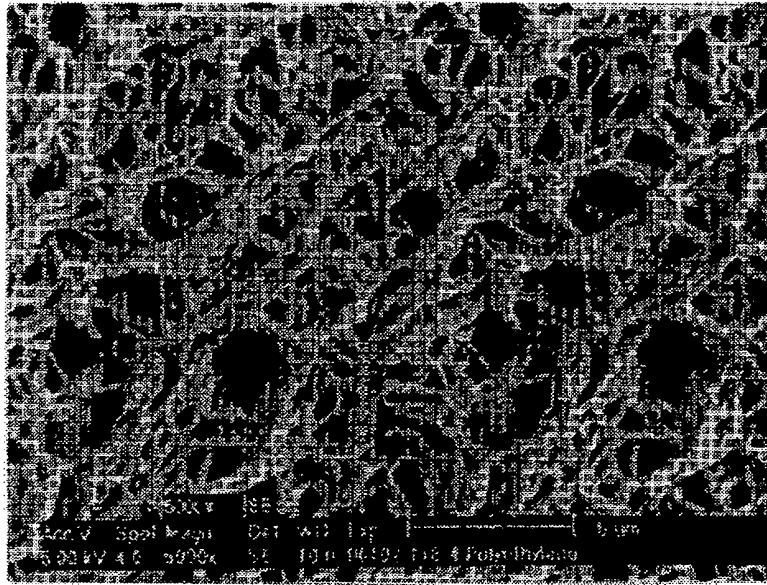


PHOTO LIBRARY 1980

BEST AVAILABLE COPY

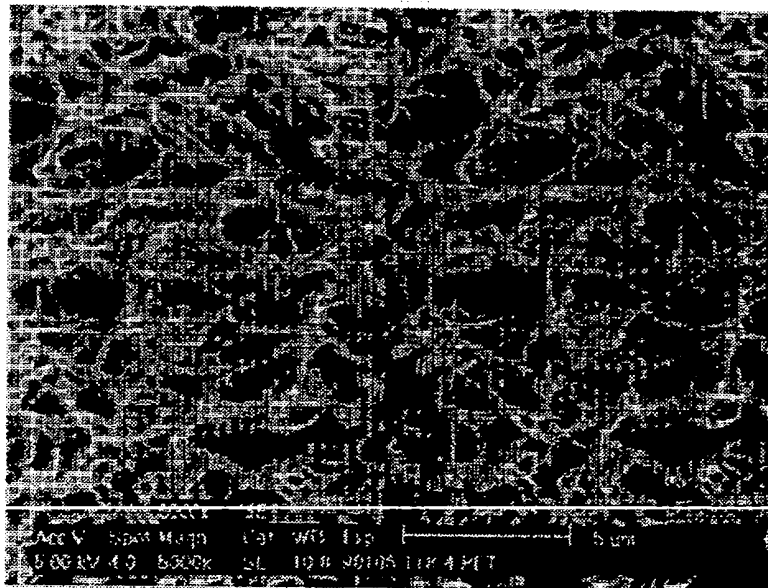
【図11】

図面代用写真



【図12】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 L 7:00

特許庁長官の署名

特許庁長官の署名

~~BEST AVAILABLE COPY~~

THIS PAGE BLANK (USPTO)